

Диффузионные процессы в окрестности тройных стыков специальных границ зерен

© Н.М. Власов, В.А. Зазноба

Государственный научно-исследовательский институт научно-производственного объединения "Луч",
142100 Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: luch@atis.kiae.su

(Поступила в Редакцию 4 июня 1998 г.)

Рассмотрены диффузионные процессы в окрестности тройных стыков специальных границ зерен, поле дилатации которых моделируется клиновой дисклинацией. Получено точное аналитическое решение уравнения диффузии в поле напряжений рассматриваемого структурного несовершенства. Результаты теоретического анализа привлекаются для определения концентрационного поля точечных дефектов вблизи тройных стыков специальных границ зерен поликристалла.

Специальные границы зерен поликристалла обладают минимальной поверхностной энергией. Это обусловлено тем, что атомы в совпадающих узлах кристаллической решетки создают незначительные искажения. Наибольшие же искажения кристаллической решетки возникают в тройных стыках специальных границ зерен. Они вызваны, как правило, ориентационным различием упругих и теплофизических характеристик материала зерен. Поэтому тройные стыки специальных границ зерен являются мощными концентраторами напряжений. Их появление обусловлено следующими основными причинами. Соседние зерна в окрестности тройных стыков имеют разную ориентацию. Известно [1], что напряжение течения при растяжении монокристаллов сильно меняется с изменением ориентировки. Так, при растяжении кристаллов цинка предел текучести при изменении ориентировки изменяется в шесть раз. Поэтому соседние зерна при действии внешней нагрузки деформируются по-разному. Последнее приводит к возникновению напряжений в окрестности тройного стыка специальных границ зерен. Анизотропия модуля Юнга и коэффициента линейного расширения при силовом и температурном нагружении также сопровождается появлением напряжений в окрестности тройных стыков. При этом максимальные напряжения имеют место вблизи вершины стыка, так как по мере удаления от нее их уровень снижается из-за компенсации напряжениями противоположного знака от соседнего тройного стыка. Концентраторами напряжений являются и поворотные моды пластической деформации в окрестности оси поворота. Такой осью служат тройные стыки обычных и специальных границ зерен. Выбор последних для анализа диффузионных процессов связан с тем, что энергия активации диффузии вдоль специальных границ зерен мало отличается от объемной. В обычных же границах зерен диффузия примесей, а также собственных точечных дефектов вдоль границ зерен осуществляется с меньшей энергией активации.

Пластическое течение поликристалла — самосогласованный процесс: деформация каждого зерна зависит от деформации окружающих зерен. Таким же самосогласованным должно быть и поле напряжений. Последнее означает, что система напряжений должна быть само-

уравновешенной, т. е. нет изменения объема материала за счет возникающих напряжений. Математически это записывается в виде $\int_V \sigma_{ii} dV = 0$, где σ_{ii} — след тензора нормальных напряжений. Применительно к тройным стыкам границ зерен можно предположить, что в окрестности одних имеются только растягивающие напряжения, а в окрестности других — сжимающие. Распределение тройных стыков границ зерен по качественному характеру напряженного состояния достаточно произвольно, однако интегрально изменение объема поликристалла от концентраторов напряжений отсутствует.

Если поликристалл подвергается воздействию температурного поля, то из-за разных значений коэффициентов линейного расширения по направлениям ориентации зерен возникают термонапряжения. Они наиболее интенсивны в области тройных стыков границ зерен. И в данном случае из-за совместности деформации (предполагается, что нет нарушения сплошности материала) имеются области сжатия и растяжения. Наличие таких областей в окрестности тройных стыков границ зерен обуславливает протекание различных диффузионных процессов: формирование примесных атмосфер, образование пористости, рост выделений новой фазы, разделение потока радиационных точечных дефектов и т.п. Поэтому возникает необходимость изучения влияния поля напряжений тройных стыков специальных границ зерен на протекание некоторых из перечисленных процессов, что и является целью данной работы.

Поле напряжений в окрестности тройного стыка специальных границ зерен моделируют клиновой дисклинацией [2]. Если вектор поворота клиновой дисклинации удовлетворяет условиям поворотной симметрии кристалла, то такие дисклинации называют совершенными. Обычно такой угол поворота составляет 60 и 90°. Однако в окрестности тройных стыков угол поворота может быть малым и не удовлетворять условиям поворотной симметрии кристалла. Такие дисклинации называют частичными. У совершенной дисклинации нет выделенных поверхностей из-за условий поворотной симметрии кристалла. Для частичных дисклинаций идентичность атомного строения при образовании дисклинации нарушается и появляются выделенные поверхности с

нарушенной структурой. Такие поверхности моделируют специальные границы зерен. Далее при изучении диффузионных процессов в окрестности тройных стыков специальных границ зерен рассматриваем модель данного структурного несовершенства — клиновую дисклинацию.

Диффузионное перераспределение атомов примеси вблизи клиновой дисклинации впервые рассмотрено в работах [3–6]. Следуя им, запишем энергию связи точечного дефекта с клиновой дисклинацией в виде

$$V = A \ln \left(\frac{r}{R} \right), \quad A = \frac{4\mu\omega(1+\nu)\varepsilon r_1^3}{3(1-\nu)},$$

где μ — модуль сдвига материала, ν — коэффициент Пуассона, ω — модуль вектора поворота дисклинации, ε — относительная разность линейных размеров атомов матрицы и примеси, r_1 — радиус атома матрицы, R — внешний радиус дисклинации. Из-за логарифмической расходимости потенциала V при $r \rightarrow 0$ вводится понятие ядра клиновой дисклинации с характерным размером в несколько межатомных расстояний. Тройные стыки границ зерен расположены в объеме поликристалла произвольным образом при условии, что их поля напряжений вдали от вершин стыка взаимно компенсируются. Это есть следствие совместной деформации зерен и отсутствия нарушений сплошности. Принятие этого положения позволяет избежать расходимости потенциала V при $R \rightarrow \infty$. Отметим, что величина R носит условный характер и поле дилатации на этой границе может быть и отличным от нуля. Однако вблизи вершинцы тройного стыка, где наиболее интенсивно протекают диффузионные процессы, приведенное выражение достаточно корректно описывает энергию связи точечного дефекта с тройным стыком специальных границ зерен.

Диффузия точечных дефектов в окрестности клиновой дисклинации описывается нестационарным уравнением диффузии в поле сил при соответствующих начальном и граничных условиях

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT},$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R, t) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p,$$

где D — коэффициент диффузии точечных дефектов, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, C_0 — средняя концентрация точечных дефектов, C_p — равновесная концентрация точечных дефектов у ядра дисклинации, r_0 — радиус ядра дисклинации.

В начальной момент времени концентрация точечных дефектов в окрестности клиновой дисклинации равна средней концентрации C_0 . Такая же концентрация поддерживается и при $r = R$. Физически это означает, что по мере ухода точечных дефектов к ядру дисклинации на границу $r = R$ поступают точечные дефекты от дисклинации противоположного знака. Проиллюстрируем сказанное на конкретном примере. Пусть в окрестности клиновой дисклинации дилатация положительна

(растягивающие напряжения), а соседние дисклинации обладают отрицательной дилатацией (сжимающие напряжения). Тогда атомы примеси, расширяющие кристаллическую решетку, преимущественно притягиваются к дисклинации с положительной дилатацией и отталкиваются от дисклинации с отрицательной дилатацией. При этом на границе $r = R$ поддерживается постоянная концентрация C_0 . Аналогичная ситуация справедлива для межузельных атомов при радиационном воздействии. Вакансии и атомы примеси, ионный радиус которых меньше соответствующего радиуса атомов матрицы, мигрируют к стоку с отрицательной дилатацией и покидают дисклинацию с положительной дилатацией. На границе же $r = R$ также поддерживается постоянная средняя концентрация C_0 . Краевое условие при $r = r_0$ означает, что там мгновенно устанавливается равновесная концентрация точечных дефектов и далее сохраняется в течение всего времени их диффузионного перераспределения

$$C_p = C_0 \exp \left(-\frac{V}{kT} \right) = C_0 \left(\frac{R}{r} \right)^\alpha, \quad \alpha = \frac{A}{kT}.$$

Энергия связи точечного дефекта с клиновой дисклинацией логарифмически зависит от координат. Такая зависимость позволяет достаточно просто и элегантно записать уравнение диффузии в поле сил

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1+\alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R, t) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p.$$

Данная задача допускает точное аналитическое решение для произвольного значения $\alpha = A/(kT)$. Безразмерный параметр α характеризует отношение энергии связи точечного дефекта с дисклинацией к энергии теплового движения. Если $\alpha \ll 1$, то дрейф точечных дефектов к ядру дисклинации можно рассматривать как малое возмущение основного диффузионного потока. Для $\alpha \gg 1$ превалирует дрейф точечных дефектов, а при $\alpha \simeq 1$ вклад поля напряжений дисклинации в диффузию сопоставим с диффузией за счет градиента концентрации.

Далее на конкретных примерах рассмотрим кинетику накопления атомов примеси, межузельных атомов и вакансий в окрестности клиновой дисклинации. Оценим прежде всего величину α . Для системы Fe–C ($r_1 = 1.40 \cdot 10^{-10}$ м, $\nu = 0.29$, $\mu = 8.3 \cdot 10^4$ МПа, $\varepsilon = 0.2$, $kT = 10^{-20}$ Дж, $\omega = 0.1$ рад) $\alpha = 1$. Принятая величина $\omega = 0.1$ рад вполне разумна для угла разориентации при образовании специальных границ зерен. Пусть в окрестности положительной ($\omega < 0$) клиновой дисклинации формируется примесная атмосфера из атомов, расширяющих кристаллическую решетку. Тогда для $\alpha = -1$ задача определения концентрационного поля атомов примеси математически сводится к решению уравнения

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2},$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R, t) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p = C_0 \frac{R}{r_0}.$$

Решение этой задачи дает распределение концентрации атомов примеси в окрестности тройного стыка специальных границ зерен, который моделируется положительной клиновой дисклинацией

$$\frac{C - C_0}{C_p - C_0} = \frac{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}}{\frac{R}{r_0} - 1} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \left[\frac{\pi n \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right)}{\frac{R}{r_0} - 1} \right]}{n} \times \exp \left[- \frac{\pi^2 n^2 D t}{\left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)^2 r_0^2} \right].$$

Это выражение получено с учетом поля напряжений клиновой дисклинации в уравнении диффузии и в граничном условии. Если влияние поля напряжений клиновой дисклинации учитывать только в граничном условии, то соответствующая задача математически формулируется так

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R, t) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p.$$

Ее решение описывает кинетику формирования примесной атмосферы без учета поля напряжений дисклинации в диффузионном уравнении

$$\frac{C - C_0}{C_p - C_0} = \frac{\ln \left(\frac{R}{r} \right)}{\ln \left(\frac{R}{r_0} \right)} + \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n R}{r_0} \right) J_0(\mu_n) Z_0 \left(\frac{\mu_n r}{r_0} \right)}{J_0^2(\mu_n) - J_0^2 \left(\frac{\mu_n R}{r_0} \right)} \times \exp \left(\frac{\mu_n^2 D t}{r_0^2} \right),$$

где

$$Z_0 \left(\frac{\mu_n r}{r_0} \right) = N_0 \left(\frac{\mu_n R}{r_0} \right) J_0 \left(\frac{\mu_n R}{r_0} \right) - J_0 \left(\frac{\mu_n R}{r_0} \right) N_0 \left(\frac{\mu_n r}{r_0} \right),$$

μ_n — корни уравнения

$$J_0(\mu) N_0 \left(\frac{\mu R}{r_0} \right) - J_0 \left(\frac{\mu R}{r_0} \right) N_0(\mu) = 0,$$

$J_0(\mu)$, $N_0(\mu)$ — функции Бесселя первого и второго рода соответственно.

В стационарном состоянии отношение безразмерных концентраций атомов примеси для этих случаев составляет

$$\frac{(R - r) \ln \left(\frac{R}{r_0} \right)}{(R - r_0) \ln \left(\frac{R}{r} \right)},$$

которое для $r_0 < r < R$ всегда больше единицы. Физически это означает, что поле дилатации в окрестности клиновой дисклинации "удерживает" больше примесных атомов.

Далее рассмотрим кинетику накопления междоузельных атомов и вакансий в окрестности тройного стыка специальных границ зерен. Атмосфера из междоузельных

атомов формируется при условии, что вершина стыка (ядро дисклинации) не является совершенным стоком для междоузельных атомов. Если же ядро дисклинации считать совершенным стоком для междоузельных атомов, то за счет неконсервативного движения краевых дислокаций происходит смещение центра клиновой дисклинации и релаксация напряжений в ее окрестности. Задача определения концентрационного поля междоузельных атомов вблизи клиновой дисклинации идентична рассмотренной выше. Однако краевое условие при $r = r_0$ имеет иной физический смысл. Для междоузельных атомов под C_p при $r = r_0$ понимают равновесную концентрацию по отношению к неконсервативному движению дислокаций. Диффузионный поток вакансий направлен в зону сжимающих напряжений отрицательной ($\omega > 0$) клиновой дисклинации. Краевое условие при $r = r_0$ и в этом случае означает равновесие вакансий по отношению к неконсервативному движению дислокаций. При этом вакансии изменяют кристаллическую структуру в окрестности положительной клиновой дисклинации, а не собираются в поры. Ситуация напоминает подавление распухания материала вследствие ухода вакансий в сжатые области выделений новой фазы.

И наконец, рассмотрим случай, когда в центре тройного стыка специальных границ зерен (отрицательная клиновая дисклинация) имеется зародыш поры с характерным размером r_0 . Поле сжимающих напряжений эквивалентно давлению в окрестности поры. Поскольку поле сжимающих напряжений распределено неравномерно и максимально на границе поры, то туда направлен диффузионный поток вакансий. Противоположно направленный поток междоузельных атомов обеспечивает рост поры. При определении концентрационного поля вакансий под C_p при $r = r_0$ следует понимать равновесную концентрацию вакансий на границе поры, которая определяется соотношением

$$C_p \Big|_{r=r_0} = C_0 \exp \left[\frac{\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma}{r_0} + P_{BH} - P_0 \right) \right],$$

где Ω — атомный объем, γ — величина поверхностного натяжения (рассматривается зародыш поры цилиндрической формы), P_{BH} — внешнее давление, P_0 — внутреннее давление газа в поре. Предполагается, что медленный процесс роста поры сопровождается быстрой подстройкой поля концентрации вакансий. Тогда скорость изменения радиуса поры запишется

$$\frac{dr_0}{dt} = -\Omega D \left(\frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \Omega D \frac{C_p}{r_0} + \frac{(C_p - C_0) \Omega D}{(R - r_0)} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- \frac{\pi^2 n^2 D t}{\left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)^2 r_0^2} \right] \right]$$

(концентрационный и дрейфовый потоки вакансий имеют противоположное направление).

При $Dt/r_0^2 \gg 1$ скорость изменения радиуса поры находится из выражения

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{\Omega D(RC_p - r_0 C_0)}{r_0(R - r_0)}.$$

Соответствующее значение $\frac{dr_0}{dt}$ в этом приближении без учета поля дилатации клиновой дисклинации в уравнении диффузии дает

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{\Omega D(C_p - C_0)}{r_0 \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)}.$$

Их отношение

$$\frac{\left(\frac{R}{r_0} C_p - C_0\right) \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)}{(C_p - C_0) \left(\frac{R}{r_0} - 1\right)}$$

для произвольных значений R/r_0 всегда больше единицы, т.е. скорость изменения радиуса поры с учетом поля дилатации клиновой дисклинации в диффузионном уравнении больше соответствующей скорости без учета поля дилатации. Физически это обусловлено тем, что учет поля дилатации эквивалентно эффективным источников вакансий в окрестности клиновой дисклинации.

Тройные стыки специальных границ зерен с полями растягивающих и сжимающих напряжений произвольно распределены в материале. В полях этих напряжений диффузионные потоки радиационных дефектов разделяются; вакансии мигрируют в область сжатия, а междоузельные атомы — в область растяжения. Вблизи вершин тройных стыков происходит перестройка дислокационной структуры материала и тем самым подавляется процесс распухания. Строгое описание этого процесса сводится к решению системы уравнений диффузии для вакансий и междоузельных атомов с учетом их рождения при облучении и рекомбинации при миграции. Однако решение этой задачи существенно не изменит качественную картину диффузионных процессов для вакансий и междоузельных атомов в окрестности тройных стыков специальных границ зерен.

Список литературы

- [1] Р. Хоникомб. Пластическая деформация металлов. Мир, М. (1972). 403 с.
- [2] В.А. Лихачев, Р.Ю. Хайров. Введение в теорию дисклинаций. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 183 с.
- [3] Н.М. Власов, Б.Я. Любов. ФММ **40**, 6, 1162 (1975).
- [4] Б.Я. Любов, Н.М. Власов. ФММ **47**, 1, 140 (1979).
- [5] Н.М. Власов, Б.Я. Любов. ДАН СССР **259**, 2, 348 (1981).
- [6] А.Е. Романов, Г.Г. Самсонидзе. Письма в ЖТФ **14**, 14, 1339 (1988).